

High temp. fuel cell - has seal forming load free junction between solid electrolyte and separator element

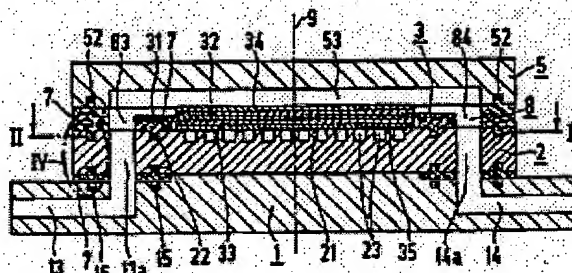
Patent number: DE4324181
Publication date: 1994-03-03
Inventor: BAEUMKER RICHARD DIPL ING (DE); JANSING THOMAS (DE)
Applicant: SIEMENS AG (DE)
Classification:
 - international: H01M6/20; H01M8/24; H01M8/12; H01M2/08; C03C3/00; C03C4/00; C03C14/00
 - european: H01M8/02D, H01M8/24B2H
Application number: DE19934324181 19930719
Priority number(s): DE19934324181 19930719; DE19924228078 19920824

Abstract of DE4324181

A high temp. fuel cell has a solid electrolyte assembly (3) which comprises a solid electrolyte (31) between two electrodes (32, 33) and which is located in the gap (8) between two separator elements (2, 5), a reaction gas passageway (83, 84) and/or the other electrode such that a load-free junction is formed at the seal (7) between the separator element (2, 3) and the solid electrolyte (31). A fuel cell assembly comprising a stacked arrangement of several of the above fuel cells, is also claimed.

A process for prodn. of the above fuel cell or fuel cell assembly involves applying the seal (7) as powder and then heating.

ADVANTAGE - The seal provides effective sepn. of the reaction gases, is easily produced and maintains good, long term sealing in spite of thermal stresses resulting from the high operating temp. of the cell.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 24 181 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 24 181.6
㉑ Anmeldetag: 19. 7. 93
㉒ Offenlegungstag: 3. 3. 94

㉓ Int. Cl.⁵:
H 01 M 6/20
H 01 M 8/24
H 01 M 8/12
H 01 M 2/08
C 03 C 3/00
C 03 C 4/00
C 03 C 14/00

DE 43 24 181 A 1

㉔ Innere Priorität: ㉕ ㉖ ㉗
24.08.92 DE 42 28 078.8

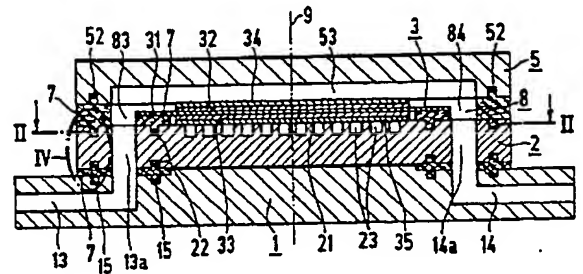
㉘ Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

㉙ Erfinder:
Jansing, Thomas, Dipl.-Min., 51469 Bergisch
Gladbach, DE; Baumker, Richard, Dipl.-Ing., 50939
Köln, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉚ Hochtemperatur-Brennstoffzelle, Brennstoffzellen-Einrichtung und Verfahren zur Herstellung derselben

㉛ Die Erfindung betrifft eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit einer Fest-Elektrolyt-Anordnung (3), wobei die Fest-Elektrolyt-Anordnung (3) zwei Elektroden (32, 33) und einen zwischen den Elektroden angeordneten Fest-Elektrolyten (31) aufweist und in einem Spalt (8) zwischen zwei Abtrennelementen (2, 4, 5) angeordnet ist. In dem Spalt (8) ist eine Durchführung (83, 84) für ein Reaktionsgas vorgesehen. Durch eine Dichtung (7) wird zumindest eine der Elektroden (32, 33) gegenüber der Durchführung (83, 84) und/oder der anderen Elektrode (33, 32) so abgedichtet, daß ein weitgehend belastungsfreier Übergang an der Dichtung (7) zwischen dem Abtrennelement (2, 4, 5) und dem Fest-Elektrolyten (31) gebildet ist. Bevorzugt wird eine Dichtung eingesetzt, die bei Betriebstemperatur viskos ist. Die erfindungsgemäße Hochtemperatur-Brennstoffzelle sowie die Brennstoffzellen-Einrichtung haben den Vorteil, daß eine besonders gute Abdichtung der Reaktionsgase der Hochtemperatur-Brennstoffzelle gegeneinander gewährleistet ist.



DE 43 24 181 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit einer Fest-Elektrolyt-Anordnung, wobei die Fest-Elektrolyt-Anordnung zwei Elektroden und einen zwischen diesen Elektroden angeordneten Fest-Elektrolyten aufweist und in einem Spalt zwischen zwei Abtrennelementen angeordnet ist, und wobei eine Durchführung für ein Reaktionsgas in dem Spalt vorgesehen ist. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Brennstoffzellen-Einrichtung sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Hochtemperatur-Brennstoffzelle und/oder Brennstoffzellen-Einrichtung.

Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit einem Fest-Elektrolyten sind dem Fachmann unter der Bezeichnung Solid-Oxide-Fuel-Cells (SOFC) bekannt. Zur Erzeugung von elektrischer Energie wird bei diesen Hochtemperatur-Brennstoffzellen die Leitfähigkeit des Fest-Elektrolyten bei hohen Temperaturen für Sauerstoffionen ausgenutzt, um eine katalytische Verbrennung eines Reaktionsgases durchzuführen. Dazu wird an der einen Seite des Fest-Elektrolyten ein erstes Reaktionsgas mit einem hohen Anteil an Sauerstoff vorbeigeführt. Der Sauerstoff wird dabei ionisiert, und die Sauerstoffionen werden durch den Fest-Elektrolyten geleitet. Sie reagieren an der anderen Seite des Fest-Elektrolyten mit einem zweiten Reaktionsgas, einem Brenngas, beispielsweise Wasserstoff. Eine sich über den Fest-Elektrolyten hinweg ausbildende Spannungsdifferenz wird über Elektroden, Anode und Kathode, abgegriffen, die an zwei sich gegenüberliegenden Seiten des Fest-Elektrolyten angeordnet sind. Da die in einer einzelnen Hochtemperatur-Brennstoffzelle erreichbare elektrische Energie in der Regel gering ist, wird üblicherweise eine Vielzahl von Hochtemperatur-Brennstoffzellen seriell und/oder parallel angeordnet, um zu einer größeren Ausbeute an elektrischer Energie zu gelangen. In der Regel werden daher die Hochtemperatur-Brennstoffzellen in Form eines Stapels so angeordnet, daß sowohl die Zufuhr der Reaktionsgase (beispielsweise Sauerstoff und Brenngas) zu den Zellen als auch ein Abgreifen der elektrischen Spannung an den beidseitig des Fest-Elektrolyten angeordneten Elektroden leicht möglich ist. Eine solche Stapel-Einrichtung, bei der die Komponenten der Hochtemperatur-Brennstoffzellen durch Lötten fest miteinander verbunden sind, wird in der DE-A-40 11 079 beschrieben.

Für eine hohe Betriebssicherheit der Hochtemperatur-Brennstoffzelle sowie eine auch über einen längeren Zeitraum gleichbleibend hohe Erzeugung elektrischer Energie müssen die Reaktionsgase gut voneinander abgedichtet sein. Denn eine direkte Reaktion des Sauerstoffes mit dem Brenngas, beispielsweise Wasserstoff, kann zum einen die Brennstoffzelle gefährden, zum anderen dazu führen, daß nur eine geringe Leitung von Sauerstoffionen stattfindet, wodurch nur eine geringe Spannungsdifferenz über dem Feststoff-Elektrolyten erzeugt wird. Daher werden die Gasströme der unterschiedlichen Reaktionsgase voneinander abgedichtet, insbesondere durch Lötverbindungen.

In der DE-39 35 722 A1 und der DE-40 09 138 A1 sind stapelförmige Einrichtungen von Hochtemperatur-Brennstoffzellen beschrieben. Die Hochtemperatur-Brennstoffzellen weisen dabei einen Fest-Elektrolyten mit an gegenüberliegenden Seiten angeordneten Elektroden auf, der in einem Rahmen gehalten wird, wobei der Rahmen Durchführungen für die Reaktionsgasströme enthält. Auf jeder der beiden Seiten des Fest-Elek-

trolyten schließt sich eine elektrisch leitende Dichtfläche an. An jede Dichtfläche schließt sich wiederum ein bipolares Verbindungselement an, welches zur Dichtfläche hin offene Kanäle zur Führung der Reaktionsgasströme enthält. Die Dichtflächen sowie die bipolaren Verbindungselemente weisen Durchführungen für die Reaktionsgasströme auf, die zu den Durchführungen des Rahmens korrespondieren. Durch die Dichtflächen wird der Fest-Elektrolyt mit Kathode und Anode gasdicht von den Durchführungen abgedichtet. Zur Verbesserung der Abdichtung werden die Dichtflächen mit dem Rahmen sowie den zugeordneten Verbindungselementen verlötet. Aufgrund von Unebenheiten in den Oberflächen des Fest-Elektrolyten, des Verbindungselementes, des Rahmens des Fest-Elektrolyten sowie der Dichtfläche ist ein erheblicher Anpreßdruck auf diese Elemente notwendig, damit eine stoffschlüssige und gasdichte Verbindung zwischen ihnen hergestellt wird. Durch thermische Belastungen, beispielsweise aufgrund einer Erhöhung und einer Erniedrigung der Temperatur im normalen Betrieb, können in einzelnen dieser Elemente Risse entstehen, die zu einer Gasundichtigkeit führen. Die Verlotung der Elemente kann darüber hinaus aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten die Rißbildung beschleunigen und somit zu Gasundichtigkeiten führen. Es besteht daher die Gefahr, daß durch lokale Undichtigkeiten die kaum reparierbar sind, die gesamte stapelförmige Einrichtung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen unbrauchbar wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Dichtung einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist in der DE-40 04 271 A1 beschrieben. Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle weist dort zwei Gasseparatoren auf, wobei der erste Gasseparator eine Wannenform besitzt. Der zweite Gasseparator weist einen Durchmesser auf, der deutlich geringer ist als der Durchmesser der Wanne des ersten Gasseparators. Auf dem Boden der Wanne ist ein Fest-Elektrolyt, der sandwichartig von einer Anode und einer Kathode bedeckt ist, so angeordnet, daß zwischen einer Seitenwand der Wanne und dem äußeren Rand des Fest-Elektrolyten ein Raum verbleibt. Auf dem Fest-Elektrolyten ist der zweite Gasseparator ebenfalls so angeordnet, daß zwischen dem äußeren Rand des Gasseparators und der Seitenwand der Wanne ein Raum verbleibt. Dieser Raum ist mit einer nichtleitenden hochviskosen Schmelze gefüllt. Weiterhin werden in der DE-40 04 271 A1 stapelförmige Einrichtungen von Hochtemperatur-Brennstoffzellen beschrieben. Diese Einrichtungen weisen wiederum einen wannenförmigen Aufbau auf. Von einer Seitenwand einer Wanne ist ein Fest-Elektrolyt wiederum durch eine hochviskose Schmelze abgedichtet. Zwischen zwei Gasseparatoren verbleibt wiederum ein Raumbereich, der von dem Fest-Elektrolyten sowie der Anode und der Kathode ausgefüllt ist. Durch diesen Raum, d. h. insbesondere durch den Fest-Elektrolyten, durch die Anode sowie die Kathode verlaufen Durchführungen für Reaktionsgasströme, zu denen Durchführungen in den Gasseparatoren korrespondieren. An mit der Anode bzw. Kathode in Verbindung stehenden Oberflächen weisen die Gasseparatoren Kanäle auf, die zur Anode bzw. Kathode hin offen sind. Zur Verminderung oder Verhinderung von Reaktionsgasströmen, die entlang der Oberfläche eines Gasseparators von den Kanälen zu den Durchführungen gelangen könnten, sind in den Gasseparatoren Nuten enthalten, die die Durchführungen von den Kanälen separieren. Diese Nuten sind mit einer hochvisko-

sen Schmelze gefüllt. Um die Kanäle von den Durchführungen abzudichten, werden die Hochtemperatur-Brennstoffzellen der stapelförmigen Einrichtung mit einem beträchtlichen Anpreßdruck zusammengedrückt. Da sowohl die Anode als auch die Kathode in der Regel für das jeweilige Reaktionsgas durchlässig sind besteht bei der in der DE-40 04 271 A1 beschriebenen Einrichtung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen die Möglichkeit, daß über die Anode und/oder die Kathode Reaktionsgas von den Kanälen zu den Durchführungen gelangt. Eine Abdichtung der Anode und der Kathode durch die hochviskose Schmelze gegenüber den Durchführungen ist allenfalls bedingt gewährleistet. Weiterhin besteht die Gefahr, daß die als Dichtung dienende hochviskose Schmelze in die in der Regel porösen Elektroden eindringt und diese in ihrer Funktionsweise beeinträchtigt.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle der eingangs genannten Art so abzdichten, daß eine wirksame Trennung eines durch die Durchföhrung und/oder entlang der ersten Elektrode strömenden Reaktionsgases von einem anderen, entlang der zweiten Elektrode strömenden Reaktionsgas gewährleistet ist. Dabei soll die Dichtung fertigungstechnisch leicht herzustellen sein und eine große Gewähr dafür bieten, daß auch bei den üblichen hohen Betriebstemperaturen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle, z. B. in einem Bereich von 800–1000°C, trotz der auftretenden Wärmespannungen eine gute Dichtigkeit auf Dauer aufrecht erhalten wird. Weiterhin sollen eine entsprechend ausgestaltete Brennstoffzellen-Einrichtung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle und einer Brennstoffzellen-Einrichtung angegeben werden.

Zur Lösung der erstgenannten Aufgabe ist erfindungsgemäß vorgesehen, daß zumindest die eine der Elektroden durch eine Dichtung gegenüber der Durchföhrung und/oder der anderen Elektrode so abgedichtet ist, daß ein weitgehend belastungsfreier Übergang an der Dichtung zwischen dem Abtrennelement und dem Fest-Elektrolyten gebildet ist.

Eine Dichtung mit einem belastungsfreien Übergang hat den Vorteil, daß diese Dichtung praktisch keine Tragfunktionen übernehmen muß, und daß somit kein fester kraftschlüssiger Kontakt zwischen der Dichtung und den Abtrennelementen und/oder der Fest-Elektrolyt-Anordnung besteht. Thermische Belastungen, die bei kraftübertragenden Dichtungen durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten zu Rissen und dadurch zu Undichtigkeiten führen können, treten bei einer Dichtung mit belastungsfreiem Übergang nicht auf. Die Abdichtung zumindest der einen Elektrode gegenüber der Durchföhrung und/oder der anderen Elektrode gewährleistet weiterhin, daß das Reaktionsgas nicht durch die in der Regel für das Reaktionsgas durchlässige Elektrode in die Durchföhrung und/oder an die andere Elektrode gelangen kann.

Für einen störungsfreien Langzeitbetrieb der Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist es vorteilhaft, wenn die somit praktisch belastungsfreie Dichtung auch die Durchföhrung gegenüber der die Hochtemperatur-Brennstoffzelle umgebenden Atmosphäre abdichtet. Dadurch tritt das Reaktionsgas nicht unbeabsichtigt aus der Hochtemperatur-Brennstoffzelle in die umgebende Atmosphäre aus, d. h. Leckströme werden vermieden. Solche Leckströme könnten anderenfalls die Leistungsfähigkeit der Hochtemperatur-Brennstoffzelle verrin-

gern. Sie könnten auch zu einem reaktiven Gasgemisch, beispielsweise einem Sauerstoff/Wasserstoff-Gemisch, führen. Die Vermeidung der Leckströme ist auf jeden Fall vorteilhaft.

5 Bevorzugt weist die Dichtung zumindest einen Stoff auf, welcher bei der Betriebstemperatur der Hochtemperatur-Brennstoffzelle viskos ist. Eine viskose Dichtung kann den durch Wärmedehnung hervorgerufenen Verschiebungen der Abtrennelemente oder der Fest-Elektrolyt-Anordnung gut folgen; sie ist auch in der Lage, Unebenheiten in den Oberflächen der Abtrennelemente und/oder der Fest-Elektrolyt-Anordnung auszugleichen. Die viskose Dichtung paßt sich den geometrischen Bedingungen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle leicht, unter Ausübung allenfalls geringfügiger Reaktionskräfte an. Zwischen geometrisch fest beabstandeten Elementen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle vermittelt die viskose Dichtung somit einen weitgehend belastungsfreien Übergang. Bei der Montage der Hochtemperatur-Brennstoffzelle können unter Zwischenlegung der Dichtschichten die Abtrennelemente und die Fest-Elektrolyt-Anordnung einfach aufeinander gelegt werden, ohne daß dabei eine hohe Anforderung an die Genauigkeit der Ausrichtung in vertikaler Richtung zu erfüllen ist.

Vorteilhaft ist es, wenn die Abtrennelemente sowie die Fest-Elektrolyt-Anordnung im wesentlichen eben oder plattenförmig ausgebildet sind. Eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle aus im wesentlichen ebenen oder plattenförmigen Elementen eignet sich besonders gut für die Stapelung, d. h. für eine Anordnung mehrerer Hochtemperatur-Brennstoffzellen übereinander.

Von Vorteil ist es, die Abtrennelemente mit Nuten zur Aufnahme von Material der Dichtung zu versehen. Dies führt zu einer Versteifung der Dichtung in horizontaler Richtung, wodurch die Möglichkeit eines Verrutschens einzelner Elemente der Hochtemperatur-Brennstoffzelle in horizontaler Richtung besonders gering ist.

Nach einer Weiterbildung besteht die Dichtung bevorzugt aus einer glasartigen Substanz. Es gibt glasartige Substanzen die bei hohen Temperaturen beispielsweise im Bereich von 800 bis 1000°C, eine Viskosität von 100 bis 10000 Poise haben, welche aber bei einer Temperaturerhöhung um jeweils 100°C etwa jeweils um ein bis zwei Zehner-Potenzen niedriger wird. Silikonöle besitzen zum Vergleich dazu bei einer Temperatur von etwa 20°C eine Viskosität von 1 bis 2 Poise. Darüber hinaus besitzen viele glasartige Substanzen einen geringen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der bei Temperaturen von etwa 1000°C, beispielsweise bei Bor-Oxid-Gläsern (B_2O_3 -Gläsern), im Bereich von $15 \cdot 10^{-6}/\text{Kelvin}$ liegt. Die Viskosität glasartiger Substanzen ist daher zum einen hoch genug, so daß die glasartige Substanz nicht einfach wegfließt, sondern eine ausreichende innere Stabilität aufweist, und zum anderen niedrig genug, so daß die glasartige Substanz zu einer guten Benetzung der Elemente der Hochtemperatur-Brennstoffzelle führt. Ein geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient bewirkt zudem eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung besteht eine glasartige Substanz zumindest teilweise einerseits aus einer netzwerkbildenden Substanz, wie Silizium-Oxid (SiO_2) und/oder Bor-Oxid (B_2O_3), sowie andererseits aus einer netzwerkandelnden Substanz, wie Aluminium-Oxid (Al_2O_3) und/oder Kalzium-Oxid (CaO). Bevorzugt weist eine glasartige Substanz an netzwerkbildenden Substanzen 10–25 Gew.-% B_2O_3 und

15—30 Gew.-% SiO_2 auf, insbesondere jeweils 20 Gew.-% B_2O_3 und SiO_2 , sowie als Netzwerkwandler insbesondere 60 Gew.-% CaO . Glasartige Substanzen dieser Zusammensetzung weisen die oben erwähnten vorteilhaften Viskositäten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf. Zudem sind die glasartigen Substanzen bei der Betriebstemperatur der Hochtemperatur-Brennstoffzelle weitgehend elektrisch isolierend, so daß über die Dichtung weitgehend ein elektrisch isolierender Übergang zwischen zwei Abtrennelementen erreicht ist.

Es ist weiter von Vorteil, wenn die Dichtung eine faserförmige Armierung enthält. Dadurch wird ein Fließen der Dichtung weitgehend verhindert, so daß die Hochtemperatur-Brennstoffzelle horizontal weitgehend unverschieblich ist. Die faserförmige Armierung sollte Fasern enthalten, die auch bei der Betriebstemperatur ihre Form und Struktur behalten. Da sie durch die viskose Dichtung gut benetzt werden, geben sie der Dichtung einen zusätzlichen Halt.

Vorzugsweise besteht die faserförmige Armierung aus Aluminium-Oxid (Al_2O_3), Zirkon-Oxid (ZrO_2) oder Silizium-Carbid (SiC). Diese Materialien sind auch bei der hohen Betriebstemperatur der Hochtemperatur-Brennstoffzelle fest und beständig. Die Fasern aus Silizium-Carbid können auch ummantelt sein.

Vorteilhafterweise wird in einer Brennstoffzellen-Einrichtung nach der Erfindung eine Mehrzahl von Hochtemperatur-Brennstoffzellen stapelförmig angeordnet. Dadurch ist auf besonders einfache Art und Weise eine serielle Schaltung der Hochtemperatur-Brennstoffzellen möglich, die zu einer größeren Abgabe elektrischer Energie führt.

Günstigerweise wird bei einer Brennstoffzellen-Einrichtung mit einer stapelförmigen Anordnung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen zwischen je zwei Fest-Elektrolyt-Anordnungen nur ein Abtrennelement angeordnet, welches elektrisch leitend ist und an dem gegebenenfalls eine elektrische Spannung abgegriffen werden kann. Das Abtrennelement trennt zudem unterschiedliche Reaktionsgasströme voneinander ab.

Um eine gute Dichtung zwischen den Elektroden und den Abtrennelementen zu gewährleisten, wird über die Abtrennelemente ein geringer Druck auf die Fest-Elektrolyt-Anordnung ausgeübt. Dadurch ist eine weitgehend gleichmäßige Verteilung der Dichtung erreichbar, und die Dichtung gleicht Unebenheiten in der Oberfläche der Abtrennelemente und der Fest-Elektrolyt-Anordnung aus. Zur Erzeugung des dazu benötigten Druckes reicht das Gewicht eines oberen Abtrennelementes in der Regel aus. Zusätzlich dazu kann ein oberes Abschlußelement angebracht werden, dessen Gewicht zu einem ausreichenden Druck führt.

Bei einer Brennstoffzellen-Einrichtung mit einer Mehrzahl von stapelförmig angeordneten Hochtemperatur-Brennstoffzellen werden diese günstigerweise zwischen einem unteren Grundelement und einem oberen Abschlußelement angeordnet, wodurch eine einfache und kompakte Zu- und Abführung der Reaktionsgase sowie eine gute Dichtung erreichbar ist.

Zu einer weiteren Verbesserung der Abdichtung weist das Grundelement und/oder das Abschlußelement eine Nut zur Aufnahme von Material der Dichtung auf.

Da die Dichtung praktisch belastungsfrei ist, wird die Gewichtskraft des oberen Abtrennelementes und/oder des oberen Abschlußelementes von der Fest-Elektrolyt-Anordnung aufgenommen. Dadurch wird ein guter elektrischer Kontakt zwischen der jeweiligen Fest-

Elektrolyt-Anordnung und dem jeweiligen Abtrennelement hergestellt, wodurch eine gute elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Hochtemperatur-Brennstoffzelle erreichbar ist.

Bei einer Dichtung mit Tragfunktion ist demgegenüber in der Regel für einen guten elektrischen Kontakt zwischen der jeweiligen Fest-Elektrolyt-Anordnung und dem jeweiligen Abtrennelement eine deutlich größere Anpreßkraft als die Gewichtskraft des oberen Abtrennelementes und/oder des oberen Abschlußelementes notwendig.

Bevorzugt liegt der Stoff, welcher die Dichtung bildet, vor dem erstmaligen Erwärmen auf Betriebstemperatur der Hochtemperatur-Brennstoffzelle als Pulver vor. Das Pulver wird an den gewünschten Stellen aufgebracht und erwärmt. Dadurch ist für die Montage der Hochtemperatur-Brennstoffzelle eine weitgehend gleichmäßige Verteilung des Stoffes möglich. Eine in engen Toleranzen vorgegebene Paßgenauigkeit der einzelnen Elemente der Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist daher nicht erforderlich.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und werden im folgenden näher beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle in einem Längsschnitt,

Fig. 2 eine Draufsicht der Hochtemperatur-Brennstoffzelle entlang des Schnittes II-II,

Fig. 3 eine Mehrzahl von Hochtemperatur-Brennstoffzellen im auseinander genommenen Zustand in einem Längsschnitt und

Fig. 4 die Einzelheit IV der in Fig. 1 dargestellten Hochtemperatur-Brennstoffzelle in vergrößertem Maßstab.

In den Fig. 1 bis 4 sind dabei nur die zur Erläuterung der Erfindung wesentlichen Komponenten der Hochtemperatur-Brennstoffzelle angegeben.

In Fig. 1 ist eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle in einem Längsschnitt mit übereinander gestapelten Elementen 1, 2, 3, 5 dargestellt. Auf einem Grundelement 1 liegt ein Abtrennelement 2 auf, darauf wiederum eine Fest-Elektrolyt-Anordnung 3 und auf dieser ein Abtrennelement 5. In einer Ebene senkrecht zur Zeichenebene haben sämtliche Komponenten 1, 2, 3, 5 einen quadratischen Querschnitt. Bezüglich einer Mittelachse 9 ist die Hochtemperatur-Brennstoffzelle weitgehend symmetrisch.

Von dem äußeren linken Rand der Grundplatte 1 aus verläuft ein Kanal 13 für die Zufuhr eines Reaktionsgases zuerst waagrecht in die Grundplatte 1 hinein und dann senkrecht nach oben bis zur Oberseite der Grundplatte 1. Symmetrisch zur Mittelachse 9 verläuft analog zu Kanal 13 in der Grundplatte 1 ein Kanal 14 zur Abfuhr des Reaktionsgases. An der Oberseite der Grundplatte 1 verläuft beiderseits jedes Kanals 13, 14 je eine Nut 15 senkrecht zur Zeichenebene. Zentrisch zur Mittelachse 9 hat die Grundplatte 1 eine Erhebung in Form eines Plateaus in einem Bereich ohne Nuten zwischen den Kanälen 13, 14.

Auf dieser Erhebung liegt das Abtrennelement 2, eine bipolare Platte, auf. Ist die Grundplatte 1 ohne zentrische Erhebung ausgeführt, so liegt das Abtrennelement 2 auf der Dichtung 7 auf, wodurch eine Art von schwimmender Lagerung erreichbar ist. Korrespondierend zu den Kanälen 13, 14 der Grundplatte 1 hat das Abtrennelement 2 senkrechte, seine gesamte Dicke durchlaufende Kanäle 13a, 14a. An der Unter- sowie Oberseite des Abtrennelementes 2 sind jeweils beidseitig der Kanäle

13a, 14a Nuten 22, korrespondierend zu den Nuten 15 der Grundplatte 1, vorhanden. In einem mittleren Bereich an der Oberseite des Abtrennelementes 2 verlaufen senkrecht zur Zeichenebene Plattenkanäle 23. Der mittlere Bereich liegt dabei zwischen den Nuten 22, die den Kanal 13a umgeben, und den Nuten 22, die den Kanal 14a umgeben.

Auf der Oberseite des Abtrennelementes 2 ist eine Fest-Elektrolyt-Anordnung 3 aufgesetzt. Von unten nach oben aufsteigend weist die Fest-Elektrolyt-Anordnung 3 ein Kontaktelement 35, eine Anode 33, einen Fest-Elektrolyten 31, eine Kathode 32 und ein weiteres Kontaktelement 34 auf. Die Kontaktelemente 34, 35 bestehen aus einem elektrisch leitenden, porösen oder netzartigen Material. Die Anode 33 sowie die Kathode 32 sind als dünne Schichten fest auf dem Fest-Elektrolyten aufgebracht. Sie weisen eine Dicke von ca. 50 µm auf, und der Fest-Elektrolyt 3 besitzt eine Dicke, von etwa 150 µm. Der Fest-Elektrolyt 31 liegt in Form einer Platte aus mit Yttrium-Oxid stabilisiertem Zirkon-Oxid vor, welches bei Temperaturen oberhalb von 800°C für Sauerstoffionen leitend ist. Die Anode 33 besteht aus einem Nickeloxid-Zirkonoxid-Cermet und die Kathode 32 aus einem Lanthanoxid-Perowskit. Der Fest-Elektrolyt 31 hat eine Längsausdehnung, die etwa dem Abstand der Kanäle 13a und 14a entspricht. Die Kontaktelemente 34, 35 sowie die Anode 33 und die Kathode 32 haben jeweils dieselbe Längsausdehnung, welche deutlich geringer ist, als die Längsausdehnung des Fest-Elektrolyten 31 ist, aber ausreicht, um die Plattenkanäle 23 zu überdecken. Zwischen den äußeren Bereichen des Fest-Elektrolyten 31 und des Abtrennelementes 2 verbleibt somit ein Spalt, der mit einer Dichtung 7 gefüllt ist, wobei die Dichtung 7 keinen Kontakt mit der Anode 33 hat. Die Dichtung 7 füllt dabei die Nuten 22, welche in dem Bereich zwischen den Kanälen 13a und 14a liegen, aus.

Auf dem Kontaktelement 34 liegt das Abtrennelement 5 auf. An seiner Unterseite hat das Abtrennelement 5 Plattenkanäle 53, die gegenüber den Plattenkanälen 23 um 90° gedreht sind. An der Unterseite des Abtrennelementes 5 sind in einem äußeren, die Plattenkanäle 53 umgebenden Bereich Nuten 52 vorhanden. Die Nuten 52 korrespondieren zu Nuten 22 an der Oberseite des Abtrennelementes 2. In den zwischen den Abtrennelementen 2 und 5 verbleibenden Spalt 8 ist eine Dichtung 7 eingebracht. Die Dichtung füllt die Nuten 52 sowie die korrespondierenden Nuten 22 ebenfalls aus. Zwischen der Fest-Elektrolyt-Anordnung 3 und der Dichtung 7 verbleibt sowohl eine Durchführung 83 in Verlängerung des Kanals 13a als auch eine Durchführung 84 in Verlängerung des Kanals 14a durch den Spalt 8 hindurch. Die Durchführungen 83, 84 gehen in die Plattenkanäle 53 über.

Bei der dargestellten Hochtemperatur-Brennstoffzelle wird ein sauerstoffhaltiges Reaktionsgas in den Plattenkanälen 53 an der Kathode 32 vorbeigeführt. Das Reaktionsgas gelangt dabei über den Kanal 13, den Kanal 13a und die Durchführung 83 in die Plattenkanäle 53 hinein und über die Durchführung 84, den Kanal 14a und den Kanal 14 wieder heraus. Ein Teil des in dem Reaktionsgas mitgeführten Sauerstoffs wird an der Kathode 32 ionisiert. Die Sauerstoffionen werden über den Fest-Elektrolyten 31 an die Anode 33 geleitet und reagieren dort mit dem in den Plattenkanälen 23 geführten sauerstoffarmen Reaktionsgas, dem Brenngas. Eine in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle erzeugte elektrische Spannung wird über hier nicht gezeigte Leitungen an den Abtrennelementen 2, 5 abgegriffen. Um die Span-

nung an den Abtrennelementen 2, 5 abgreifen zu können, sind die Kontaktelemente 34, 35 elektrisch leitend und bestehen insbesondere aus einem Edelstahl-Sinter-Körper bzw. einem Nickel-Sinter-Körper, jeweils entsprechend der vorherrschenden Atmosphäre. Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle wird durch das Eigengewicht der einzelnen Komponenten zusammengedrückt. In einem Bereich der Nuten 15, 22, 52 ist eine Dichtung 7 aus einem Material, welches bei Betriebstemperatur der Hochtemperatur-Brennstoffzelle viskos ist, eingebracht. Bei Betriebstemperatur der Hochtemperatur-Brennstoffzelle verteilt sich die Dichtung 7 weitgehend gleichmäßig. Die Dichtung 7 gleicht, unter anderem wegen ihrer Viskosität, Unebenheiten in den Abtrennelementen 2, 5 sowie der Grundplatte 1 aus, und sie gewährleistet auch bei unterschiedlichen Temperaturendeckungen zwischen den Abtrennelementen 2, 5 und/oder zwischen der Grundplatte 1 und dem Abtrennelement 2 eine gasdichte Abdichtung. Die Dichtung 7 dichtet somit gasdicht die Durchführungen 83, 84 nach innen hin gegenüber der Kathode 32 sowie nach außen hin gegenüber der Hochtemperatur-Brennstoffzelle umgebenden Atmosphäre ab, so daß weder innerhalb noch außerhalb der Hochtemperatur-Brennstoffzelle unterschiedliche Reaktionsgase ein gegebenfalls reaktives Gasgemisch bilden. Eine Benetzung der Elektroden 32, 33 mit der viskosen Dichtung 7 ist vermieden, um eine Funktionstüchtigkeit der Elektroden 32, 33, beispielsweise durch ein Verstopfen, nicht zu beeinträchtigen.

In Fig. 2 ist eine Draufsicht auf das quadratische Abtrennelement 2 entlang des Schnittes II (siehe Fig. 1) dargestellt. Die Kanäle 13a, 14a sind länglich ausgeführt, wobei die längste Ausdehnung parallel zu den in Fig. 1 gezeigten Kanten der Hochtemperatur-Brennstoffzelle verläuft. Weitere Kanäle 11a bzw. 12a zur Zufuhr- bzw. Abfuhr des Brenngases entsprechen den Kanälen 13a bzw. 14a nach einer Drehung um 90° um die Mittelachse 9. Von dem Kanal 11a verlaufen parallele Plattenkanäle 23, die durch Stege 21 voneinander getrennt sind, zu dem Kanal 12a. Parallel zu den Kanten des Abtrennelementes 2 verlaufende Nuten 22 umschließen die Kanäle 11a, 12a, 13a, und 14a. Zudem trennt je eine weitere Nut 22 die Kanäle 13a, 14a von den Plattenkanälen 23, so daß die Kanäle 13a, 14a jeweils einzeln von den Nuten 22 umschlossen sind. In den Plattenkanälen 23 strömt das Brenngas aus dem Kanal 11a zu dem Kanal 12a. Das Reaktionsgas mit hohem Sauerstoffanteil strömt vertikal zur Blattebene durch die Kanäle 13a, 14a. Die Nuten 22 sind bei der Betriebstemperatur der Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit der viskosen Dichtung 7 gefüllt.

Fig. 3 zeigt einen Längsschnitt einer Mehrzahl von Hochtemperatur-Brennstoffzellen, die stapelförmig angeordnet sind, in demontierten Zustand. Zur besseren Veranschaulichung sind nur zwei Hochtemperatur-Brennstoffzellen dargestellt. Von unten nach oben weist der Stapel die folgenden Elemente auf: Grundelement 1, Abtrennelement 2, Fest-Elektrolyt-Anordnung 3, Abtrennelement 4, Fest-Elektrolyt-Anordnung 3, Abtrennelement 5 und Abschlusselement 6. Das Grundelement 1, das Abtrennelement 2, die Fest-Elektrolyt-Anordnung 3 und das Abtrennelement 5 entsprechen denen aus Fig. 1. Das Abtrennelement 4 ist eine zweiseitige bipolare Platte, bei der die Oberseite der Oberseite des Abtrennelementes 2 und die Unterseite der Unterseite des Abtrennelementes 5 entspricht. Das Abtrennelement 4 weist somit Nuten 42, Plattenkanäle 43, Stege 41 und in Verlängerung der Kanäle 13a, 14a entsprechende Kanäle

le 13b, 14b auf. Die Nuten 42 dienen zur Aufnahme von Material der Dichtung 7. Das Abschlußelement 6 erzeugt durch sein Eigengewicht einen Druck auf die Mehrzahl von Hochtemperatur-Brennstoffzellen, wodurch eine weitere Verbesserung der Abdichtung erzielt wird. Weitere Hochtemperatur-Brennstoffzellen lassen sich durch eine Abfolge aus Abtrennelement 4 und Fest-Elektrolyt-Anordnung 3 mehrfach einfügen. Dadurch ist eine stapelförmige Anordnung einer Vielzahl von Hochtemperatur-Brennstoffzellen möglich, die seriell geschaltet eine technisch nutzbare Spannung liefern.

In Fig. 4 ist die Einzelheit IV (siehe Fig. 1) in vergrößertem Maßstab dargestellt. Sie zeigt einen Bereich mit einer Nut 15 der Grundplatte 1 und Nuten 22 des Abtrennelementes 4 an dem äußeren Rand. In dem Spalt zwischen der Grundplatte 1 und dem Abtrennelement 2 ist eine bei der Betriebstemperatur der Hochtemperatur-Brennstoffzelle viskose Dichtung 7 eingebracht. Die Dichtung 7 füllt ebenfalls die Nuten 22 aus. Um einem schon durch Adhäsionskräfte sowie Oberflächenkräfte äußerst geringen Fließen der Dichtung 7 entgegen zu wirken, ist die Dichtung 7 zusätzlich mit einer faserförmigen Armierung 71 versehen.

Eine erfindungsgemäße Hochtemperatur-Brennstoffzelle zeichnet sich durch eine praktisch belastungsfreie Dichtung aus. Die Dichtung dichtet dabei gasdicht eine Durchführung für einen Reaktionsgasstrom sowohl nach innen, d. h. gegenüber zumindest einer Elektrode der Hochtemperatur-Brennstoffzelle, als auch nach außen, d. h. gegenüber der die Hochtemperatur-Brennstoffzelle umgebenden Atmosphäre besonders gut ab. Eine praktisch belastungsfreie Dichtung bewirkt, daß ein Eigengewicht von Elementen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle überwiegend direkt auf eine Fest-Elektrolyt-Anordnung wirkt, wodurch ein guter elektrischer Kontakt zwischen einer jeweiligen Fest-Elektrolyt-Anordnung und einem jeweiligen Abtrennelement erreichbar ist. Eine praktisch belastungsfreie Dichtung, die bei einer Betriebstemperatur der Hochtemperatur-Brennstoffzelle viskos ist, kann zudem unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von mit der Dichtung benetzten Elementen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle und Unebenheiten dieser Elemente ausgleichen. Dadurch ist eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit erreichbar.

Patentansprüche

1. Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit einer Fest-Elektrolyt-Anordnung (3), wobei die Fest-Elektrolyt-Anordnung (3) zwei Elektroden (32, 33) und einen zwischen diesen Elektroden (32, 33) angeordneten Fest-Elektrolyten (31) aufweist und in einem Spalt (8) zwischen zwei Abtrennelementen (2, 4, 5) angeordnet ist, und wobei eine Durchführung (83, 84) für ein Reaktionsgas in dem Spalt (8) vorgesehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest die eine der Elektroden (32, 33) durch eine Dichtung (7) gegenüber der Durchführung (83, 84) und/oder der anderen Elektrode (33, 32) so abgedichtet ist, daß ein weitgehend belastungsfreier Übergang an der Dichtung (7) zwischen dem Abtrennelement (2, 4, 5) und dem Fest-Elektrolyten (31) gebildet ist.
2. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichtung (7) auch die Durchführung (83, 84) gegenüber der umgebenden Atmosphäre abdichtet.
3. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 oder 2 mit vorgegebener Betriebstem-

peratur, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichtung (7) bei der Betriebstemperatur viskos ist.

4. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennelemente (2, 4, 5) und die Fest-Elektrolyt-Anordnung (3) im wesentlichen plattenförmig ausgebildet sind.

5. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennelemente (2, 4, 5) mit Nuten (22, 42, 52) zur Aufnahme von Material der Dichtung (7) versehen sind.

6. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichtung (7) aus einer glasartigen Substanz besteht.

7. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die glasartige Substanz zumindest teilweise einerseits aus Silizium-Oxid (SiO_2) und/oder Bor-Oxid (B_2O_3) sowie andererseits aus Aluminium-Oxid (Al_2O_3) oder Kalzium-Oxid (CaO) gebildet ist.

8. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichtung (7) mit einer faserförmigen Armierung (71) versehen ist.

9. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die faserförmige Armierung (71) aus Aluminium-Oxid (Al_2O_3), Zirkon-Oxid (ZrO_2) oder Silizium-Carbid (SiC) besteht.

10. Brennstoffzellen-Einrichtung mit einer Mehrzahl von Hochtemperatur-Brennstoffzellen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hochtemperatur-Brennstoffzellen stapelförmig angeordnet sind.

11. Brennstoffzellen-Einrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen je zwei Fest-Elektrolyt-Anordnungen (3) nur ein Abtrennelement (4) angeordnet ist.

12. Brennstoffzellen-Einrichtung nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Hochtemperatur-Brennstoffzellen zwischen einem Grundlelement (1) und einem Abschlußelement (6) angeordnet sind.

13. Brennstoffzellen-Einrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Grundlelement (1) und/oder das Abschlußelement (6) eine Nut (15) zur Aufnahme von Material der Dichtung (7) aufweisen bzw. aufweist.

14. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder Brennstoffzellen-Einrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein Abtrennelement (5) und/oder ein Abschlußelement (6) ein Gewicht aufweisen bzw. aufweist, durch das ein Druck auf die Dichtung (7) ausgeübt wird, so daß sich die Dichtung (7) weitgehend gleichmäßig verteilt.

15. Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder 14 oder Verfahren zur Herstellung einer Brennstoffzellen-Einrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichtung (7) als Pulver aufgebracht und dann erwärmt wird.

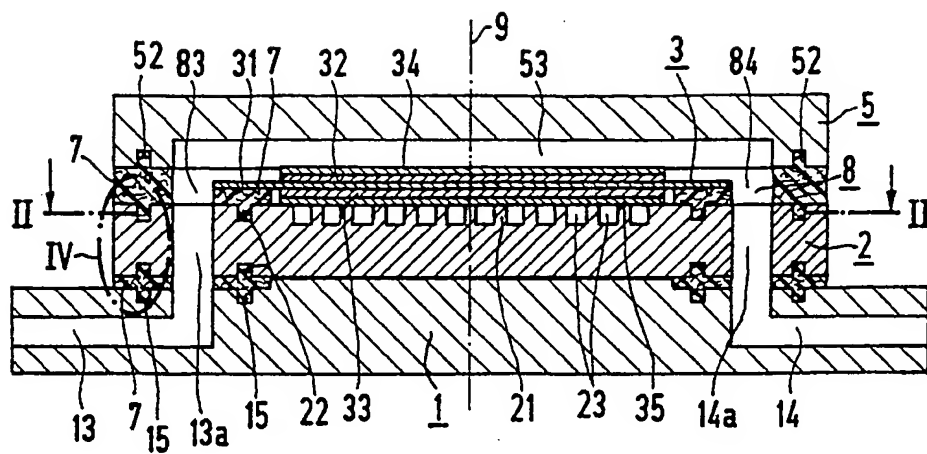


FIG 1

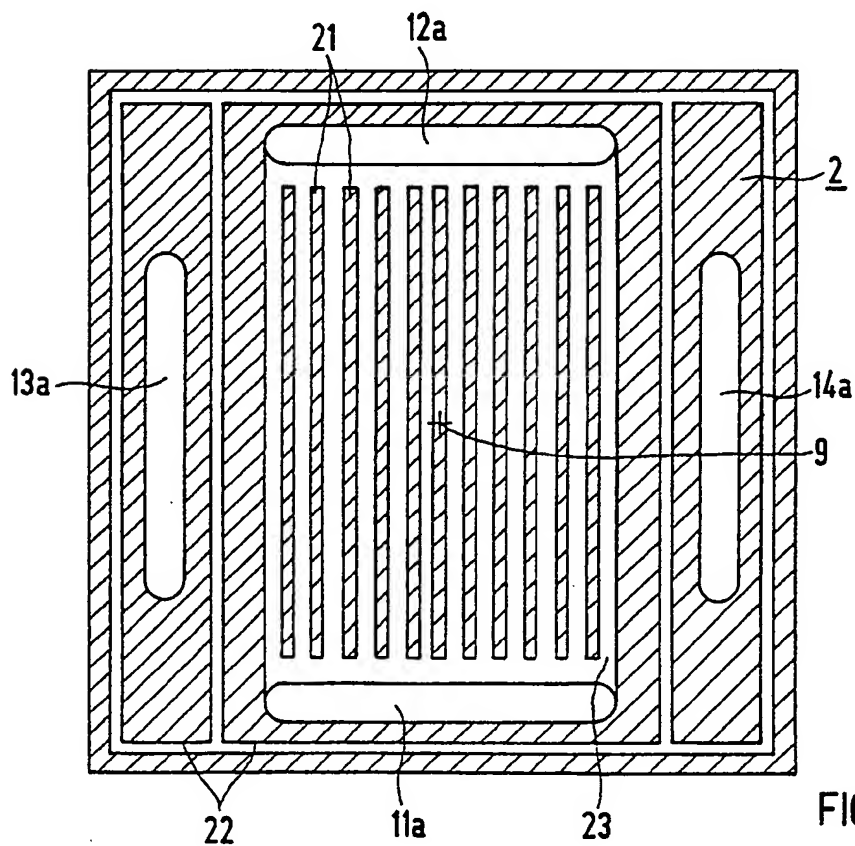


FIG 2

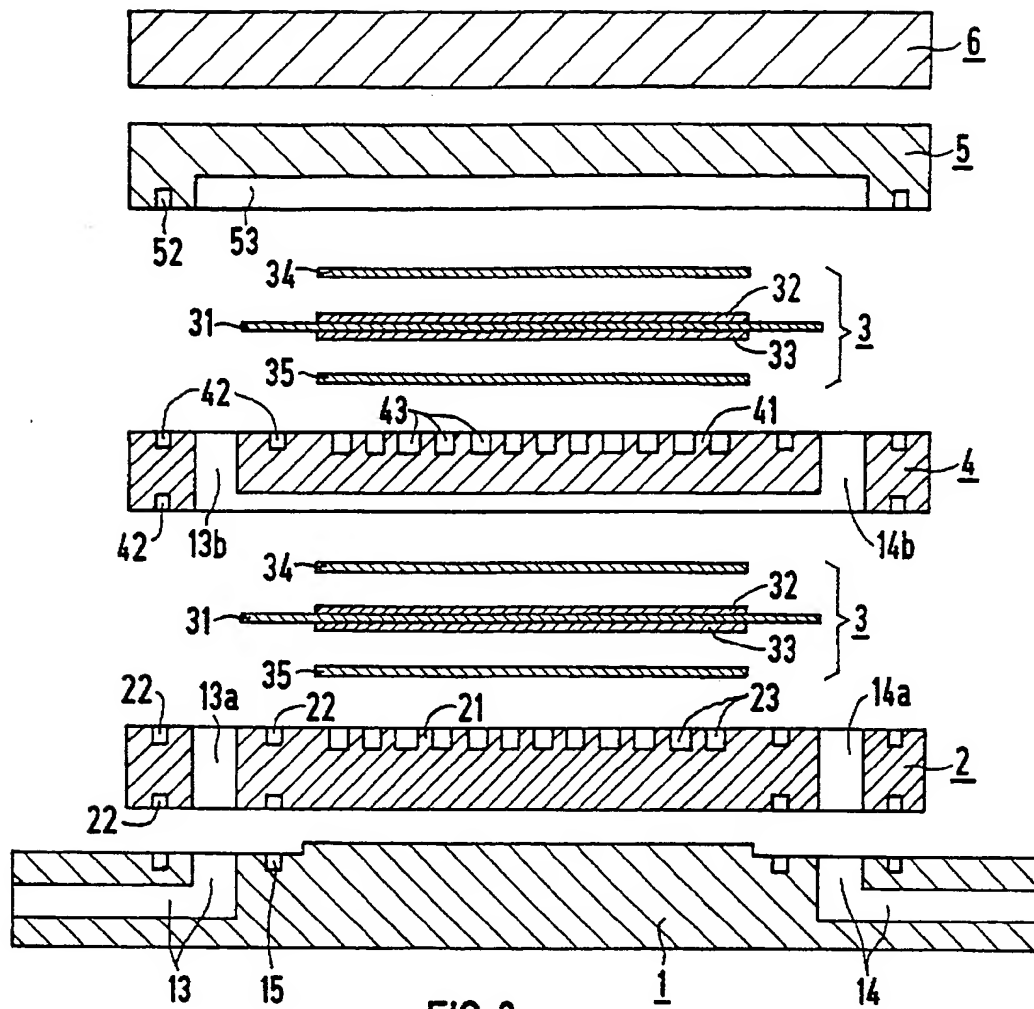


FIG 3

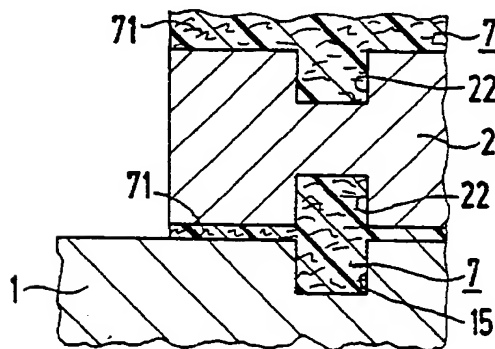


FIG 4